

Abstract attached

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-86791

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月18日

C 09 K 3/18

6958-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 不凍性組成物

⑯ 特 願 昭61-232896

⑰ 出 願 昭61(1986)9月29日

⑱ 発 明 者 小 林 秀 次 兵庫県西宮市神楽町7-7

⑲ 出 願 人 中央理研株式会社 大阪府大阪市南区島之内1丁目21番22号

⑳ 復代理人 弁理士 水口 孝一

## 明 細 書

### 1 発明の名称

不凍性組成物

### 2 特許請求の範囲

(1) 塩化カルシウムと塩化マグネシウムと尿素とを必須の成分として含み、かつ、上記三成分の割合が、添付第1図に示す三角グラフの斜線領域内に位置することを特徴とする不凍性組成物。

~~請求の範囲第1項記載の組成物。~~

(2) 組成物が、防食剤、pH緩衝剤、安定剤等の添加物を含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 組成物が水性溶液の状態である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

(4) 組成物が、重質炭酸カルシウム、珪砂末、軽石末又はスラグ末の如き摩擦増強剤を含む特許請求の範囲第1項から第3項の何れかに記載

の組成物。  
発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は、殊に寒冷地において有効な融雪剤、融氷剤、積雪抑制剤、結氷防止剤、霜氷防止剤又は冷感若しくはブライン等として有用な不凍性組成物に関する。

(従来の技術)

雪や氷は冬季における交通や民生に著しい障害を与える。このため、従来から広く行われている対策は、食塩(岩塩)、塩化カルシウム等のハロゲン塩類、尿素又はエチレングリコール等の氷点降下剤を雪面又は水面に散布することである。また、地下水が豊富な地域では、水を道路に放流することも行われている。更に、車輛自体の滑り対策としては、スパイクタイヤやチェーンの装着が実施されている。

これらの結方法の中、尿素は、植物に対する害がない点及び鉄鋼類に対し腐食性が少ない点で優れているが、濃度当たり氷点降下能が小さいため、多量散布しないと効果がない。また、エチレ

ングリコールは、金属に対する非腐食性及び低毒性等の点では理想的であるが、高価であるため飛行場など特殊な場所にしか利用できない。しかも $-20^{\circ}\text{C}$ で奏効させるためには、35%もの高濃度を必要とする。また地下水の散布は、設備の新設及び保全に多額の費用を要するのみでなく、地下水の豊富であることが前提条件であるから汎用性がない。更にスパイクタイヤは、~~雪上~~した道路面を著しく損傷させるだけでなく、舞い上った粉塵が路傍地域に粉塵公害をもたらす。最後に、チェーンの装着は面倒であるのみでなく、凍結路面に対しては寧ろ通常タイヤより危険である。

従って、実用的には、食塩や塩化カルシウムの散布が優れているが、これらは植物に被害を与えるのみでなく、それらの塩素イオンが、橋梁、ガードレール、交通標識、マンホール等の鉄製道路交通施設を腐食し易いという欠点がある。特に、これらクロルイオン含有塩類の腐食性は3%前後で最大となるので、散布された塩類が融雪又

は融氷水で移められ、飛沫となって車輪の下面や道路設備に付着し、これらに点状腐食を起こさせるのは看過できない問題点である。なお、塩化カルシウム等の塩類は、高濃度では粘度が高くなり、滑り摩擦抵抗を低下させる傾向があるが、この欠点も実用上無視できない。

#### (発明の目的)

以上の実情に鑑み、本発明は、特に低温時ににおける濃度当たり氷点降下能に優れ、しかも比較的塩害性及び腐食性の小さい、効果的な氷点降下剤を提供するのを重要な目的とする。本発明は、更に冷媒若しくはブライン等として有用な不活性組成物を提供するのを副次的な目的としている。

#### (発明の背景)

以上の目的を踏まえ、本発明者は種々の実験と考察とを試みた結果、以下の結論に到達した。

① 効力、価格等の実用性の見地では、食塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等のアルカリ又はアルカリ土類金属の塩化物が最も優れている。

カルシウムに比し多少大であること。

② 尿素には、塩化物の氷点降下作用を補助乃至増強する作用に乏しいこと。

以上の事実を基礎に考察すると；

融雪、融氷剤を塩化カルシウムと塩化マグネシウムと尿素との三成分系から構成すると共に、塩化カルシウムと塩化マグネシウムの合計量を成るべく減らし、しかも三成分全体として、できるだけ低濃度で $-20^{\circ}\text{C}$ の低温に耐える水性溶液を迅速に構成しうる組成物を発見することが解決すべき課題として提起される。なお、尿素は塩化物の氷点降下作用を補助乃至増強する作用に乏しいところから、その多量使用は、却って全体の使用量を増加させるのみならず、雑草の繁茂を助長する不利益を生じるであろう。

#### (発明の構成)

そこで発明者は以上の課題を解決すべく予め温度を $-20^{\circ}\text{C}$ に設定された冷媒室を用い、塩化カルシウムと塩化マグネシウムと尿素との三成分系からなる多数の組成に付き凍結試験を行ったとこ

② 上の塩化物中で、食塩は価格及び非潮解性の点で優れているが、氷点降下力に劣るので多量散布しないと効果がない。しかも植物に対する被害も大である。

③ 残る塩化カルシウムと塩化マグネシウムとを対比すると、濃度当り氷点降下力では塩化マグネシウムが優れている。但し、氷晶点(Eutectic point)の低さの点では前者に及ばない。

④ 本邦における寒さは、類似の地理的關係にあるアメリカ合衆国東部に比べれば緩和であって、北海道地域においても、最低気温 $-20^{\circ}\text{C}$ を下回ることは殆どないこと、従って、融雪、融氷剤の能力として、氷晶点を $-20^{\circ}\text{C}$ 前後に設定すれば充分であること。因に塩化マグネシウムの16%濃度水溶液の凍結点は $-19.9^{\circ}\text{C}$ であるので、上の設定値に略々合致すること。

⑤ 特開昭48-5673号明細書の教示する通り、尿素の添加は塩素イオンの薬害及び腐食作用をかなり減少せうること。

⑥ 塩化マグネシウムの対鉄鋼腐食性は、塩化

ろ、上記三成分の割合が添付第1図に示す三角グラフの封鎖領域内に位置する場合に限り、概ね所期の目的を達成しうるものであることを発見した。周知の如く、非電解質についてはラウールの法則があり、物質1モル濃度毎に $-1.86^{\circ}\text{C}$ の水点降下を示すことが予知されるが、塩化カルシウムや塩化マグネシウムのような電解質においては本法則は適用されない。況してや二種の電解質と一種の非電解質が共存する本発明の系においては、組成と氷点降下との間に一定の相関を見出すのは不可能であり、添付第1図の曲線で囲まれた封鎖領域が複雑な凹凸を示しているのは、正にその端的な例証である。とまれ、塩化カルシウムは添付第2図の通り、単独でも2.13%の濃度で $-20^{\circ}\text{C}$ の凍結温度を有し、また塩化マグネシウムは同じく16.1%濃度において $-20^{\circ}\text{C}$ の凍結温度を示す。従って、本発明の組成においても( $-20^{\circ}\text{C}$ の以上の凍結温度を示す)塩化カルシウムと塩化マグネシウムの濃度の和が少なくとも2.13%以下であることが望ましい。実験の結

果、塩化マグネシウムの臨界濃度まで下げることができなかったが、両者の濃度を20%以下、18.6%まで低下させうることが明らかとなった。この18.6%という濃度は、塩化カルシウム単独では約 $-16^{\circ}\text{C}$ で、食塩単独では約 $-10^{\circ}\text{C}$ に相当するので、三成分の相乗作用は明白である。以下、本発明を導くに至った実験事実を記述する。

## (実験内容)

## ① 封鎖結試験(第1表参照)

## ① 試料

塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び尿素(いずれも試薬1級品)

② 以上の試料を下表記載の配合で水に溶解してビーカーに入れ、 $-20^{\circ}\text{C}$ に保たれた冷蔵庫内に12時間以上放置後、取り出して凍結状態を検する。

## [判定基準]

完凍：カチカチに凍結(第1図では×印で表示)。

シャーベット：全体がシャーベット状の氷品を形成(同上)。

半凍：一部又は大部分がシャーベット状の氷品を形成(同上)。

微凍：表面に僅かの氷品を観察(第1図では△印で表示)。

不凍：全く氷品を観察せず(第1図では○印で表示)。

## ② 腐食試験(第2表参照)

## ① 試料

② 薬剤：尿素、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、食塩(以上、試薬1級品)及び水道水。

③ 材料：黄銅板、銅板、アルミニウム板(テスト前細かい研磨紙で表面を研磨精微化)

## ② 方法

各薬剤の3%水溶液(発明組成物のみは23%)に各材料を浅く浸漬し、3日間室温で放置後、観察。

本発明組成物の組成 尿素：塩化カルシウム：塩化マグネシウム = 56 : 107 : 68

第1表

試料	組成%						組成(重量%)			
	A+B/D %	%	%	%	A+B %	A+B+C %	MgCl <sub>2</sub> ③	CaCl <sub>2</sub> ④	尿素 ⑤	左 ⑥
1	76.3	23.7	52.8	23.7	25.3	13.3	12	5	5	78
2	78.0	21.8	48.2	22.0	28.2	13.6	12	5	7	76
3	73.3	26.7	38.6	35.6	32.8	12.0	10	7	7	73
4	80.1	19.9	27.2	52.9	32.2	8.8	7	15	5	73
5	27.2	72.7	19.9	52.9	32.2	6.4	5	15	7	73
6	73.1	26.9	39.5	39.5	29.9	11.8	10	10	5	75
7	77.4	22.6	34.8	42.6	27.0	9.4	8	10	5	77
8	28.7	71.3	28.7	42.6	27.0	7.2	6	10	7	77
9	83.3	16.7	18.7	27.0	27.0	11.5	6	10	7	77

実験番号	組成 (重量基準)				組成%										判定
	水①	炭素②	CaCl <sub>2</sub> ③	MgCl <sub>2</sub> ④	②/①+② %(C)	③/①+③ %(O)	④/①+③ %(H)	A <sup>B</sup> %	A+B+C %(O)	A/B %	B/C %	C/D %	A+B/D %		
10	77	43	14.9	4.4	5.4	16.2	5.4	21.6	27.0	60.0	20.0	20.0	80.0	○	
11	77	56	10.7	6.8	8.8	12.2	8.1	20.3	27.0	45.0	30.0	25.0	75.0	○	
12	77	44	11.2	7.5	5.4	12.7	8.9	21.6	27.0	47.0	33.0	20.0	80.0	○	
13	77	44	10.1	8.6	5.4	11.8	10.0	21.6	27.0	43.0	37.0	20.0	80.0	○	
14	77	44	8.0	10.65	5.4	8.5	12.2	21.7	27.0	35.0	45.0	20.0	80.0	○	
15	77	51	6.8	11.2	6.2	8.1	12.7	20.8	27.0	30.0	47.0	23.0	77.0	○	
16	75	7	8	10	8.2	6.0	11.4	17.4	25.8	23.4	44.5	32.6	70.0	X	
17	79	5	5	11	5.9	5.9	12.2	18.1	24.0	24.8	50.8	24.8	75.4	X	
18	78	5	7	7	8.0	11.4	8.2	19.6	25.8	44.5	32.0	23.4	76.6	X	

実験番号	組成 (重量基準)				組成%										判定
	水 ①	炭素 ②	CaCl <sub>2</sub> ③	MgCl <sub>2</sub> ④	②/①+③ % (C)	③/①+③ % (O)	④/①+③ % (H)	A+B %	A+B+C % (O)	A/B %	B/C %	C/D %	A+B/D %		
19	77	68	12.0	4.4	8.1	13.5	5.4	18.9	27.0	50.0	20.0	30.0	70.0	X	
20	77	68	11.2	5.1	8.1	12.7	6.2	18.8	27.0	47.0	23.0	30.0	70.0	X	
21	77	56	12.0	5.6	8.8	13.5	6.8	20.3	27.0	50.0	25.0	25.0	75.0	X	
22	77	68	9.3	6.8	8.1	10.8	8.1	18.9	27.0	40.0	30.0	30.0	70.0	X	
23	77	56	9.3	8.0	6.8	10.8	8.5	20.3	27.0	40.0	35.0	25.0	75.0	X	
24	77	68	6.8	9.3	8.1	8.1	10.8	18.9	27.0	30.0	40.0	30.0	70.0	X	
25	77	56	7.3	10.1	6.8	8.6	11.6	20.2	27.0	32.0	43.0	25.0	75.0	X	
26	77	56	6.1	11.2	7.0	7.3	12.7	20.0	27.0	27.0	47.0	26.0	74.0	X	
27	75	5	15	5	6.3	16.7	6.3	23.0	29.2	57.2	21.4	21.4	78.6	△	

実験番号	組成 (重量基準)				組成%									判定
	水 ①	炭素 ②	CaCl <sub>2</sub> ③	MgCl <sub>2</sub> ④	②/ ①+② % (C)	③/ ①+③ % (O)	④/ ①+④ % (H)	A+B %	A+B+C % (O)	A/B %	B/C %	A+B/ D %		
28	77	7	5	11	8.3	6.1	12.5	18.6	26.9	22.7	48.5	30.8	63.2	△
29	77	68	8.0	8.0	8.1	9.5	8.5	18.0	27.0	35.0	35.0	30.0	70.0	△
30	77	68	5.6	10.7	8.1	6.8	12.2	19.0	27.0	25.0	45.0	30.0	70.0	△
31	80	20	0	11				0.0						△
32	85	25	0	10				0.0						△

注) 実験番号31~32は多量例、半定量の組成は既述。

第2表

薬剤 (gH)	材料	腐食状況
尿素 (7.7)	黄銅	変色。腐食なし。
	銅	数分に青色に変色。
	7A2	変色。腐食なし。
塩化カルシウム (7.1)	黄銅	全面赤褐色に変色。部分的に青色に変色。
	7A2	変色。腐食なし。
塩化マグネシウム (8.8)*	黄銅	多量の色変色あり。
	銅	部分的に青色に変色。
	7A2	変色。腐食なし。
硝酸カルシウム (6.3)*	黄銅	全面青色に変色 (銅色変色は浸漬30分後に始まる)
	銅	全面赤褐色に変色。
	7A2	変色。腐食なし。
塩化アルミニウム (8.1)*	黄銅	全面青色に変色。
	銅	全面赤褐色に変色。
	7A2	変色。腐食なし。
硝酸ナトリウム (7.3)	黄銅	周囲に多少の赤褐色変色あり。
	銅	周囲は赤褐色に変色。その上に多少の青緑色変色。
	7A2	変色。腐食なし。

薬剤	材料	腐食状況
融雪剤モノA (6.4)*	鉄鋼	全面茶色に変色。その上に多少の青色変色あり。
	銅	全面茶色に変色。その上に全面青緑色の変色あり。
	アルミ	変色。腐食なし。
発明品 (8.2)	鉄鋼	変色。腐食なし。
	銅	部分的に青緑色の変色あり。
	アルミ	変色。腐食なし。
食塩 (7.4)	鉄鋼	部分的に茶色に変色。
	銅	大部分青緑色に変色。
	アルミ	変色。腐食なし。
水道水 (7.3)	鉄鋼	部分的に茶色に変色。
	銅	全面茶色に変色。その上に多少の青緑色変色あり。
	アルミ	全面に薄い白色のシミあり。

\*、用は調製直後の値、3日後には1~1.5程度低下する傾向がある。

(メ ン 食 塩)

(b) 融雪 21.4% ~ 46.5%

(c) 半融 20.0% ~ 50.8%

従って、添付グラフの斜線で示される不凍及び融雪領域は、三成分の相互作用に基づく特異なものと判断される。なお、以上の各実験組成の中、尿素：塩化カルシウム：塩化マグネシウムの比が30.7：42.6：26.7の組成（実験番号9）は塩化マグネシウムの比率が小さく、しかも23%水溶液が-20℃以下の凍結点を有する点で、融雪・融氷剤組成物として最適のものと思われる。

本発明に係る組成物は、自体pH8~8.5程度の中性を示すため、金属製品に対する腐食性は上記第2表の示すとおり非常に小であって、水道水より少ない位である。しかし必要ならば、硼砂、硝酸塩類、亜硝酸塩類、硫酸塩類、クロム酸塩類、タングステン酸塩類、有機カルボン酸塩類、水溶性有機アミン、界面活性剤、ヘキサメチレンテトラミン、ニトロフタル酸塩類その他公知の防食剤を添加することができる。なお、所望により、メチルオレンジ、マラカイトグリーン、ウルトラ

上記第1表の通り、氷点降下性に最も影響を及ぼすと思われる組成中の塩化マグネシウムと塩化カルシウムの総濃度、塩化カルシウムと塩化マグネシウムの比及び組成中の塩化マグネシウムの比率濃度の各最大最小値は以下の如くであって、一定の傾向を示さない。

(1) 組成中の塩化マグネシウムと塩化カルシウムの総濃度 (A+B%)

	最 少	最 大
(a) 不凍	18.7%	25.8%
(b) 融雪	18.6%	23.0%
(c) 半融	17.4%	20.3%

(2) 塩化カルシウムと塩化マグネシウムの比 (A/B)

	最 少	最 大
(a) 不凍	0.33	2.21
(b) 融雪	0.37	2.05
(c) 半融	0.40	2.07

(3) 組成中の塩化マグネシウムの比率 (%/%)

(a) 不凍 19.9% ~ 52.6%

マリンなどの無害の水溶性色素又はベンガラなどの無害の顔料などにより着色されてもよい。

本発明の組成物は、また任意の帯り止め剤（摩擦増強剤）を含むことができる。この目的に適當なのは、例えば重質炭酸カルシウム（石灰岩末）、珪砂末、軽石末又はスラグ末の如き安価な鉱物質粉末である。これらの多量添加は、融雪剤そのものの性能を低下させるのみでなく、トレッドとの摩擦により道路面を損傷させるので、その量は通常5~10%又はそれ以下でよい。添加量の目安は、降雨時の路面と同程度の摩擦性に近づけることである。なお更に必要に応じ、硝酸塩類、硼砂等の緩衝剤及びジシアンジアミドのような尿素安定剤を配合してもよい。

本発明の組成物は、必要に応じ、粉末状、顆粒状、錠剤状又はフレーク状などの固形製剤の形で、或は水溶液、メタノール溶液などの水性液状製剤の形に製剤され、そのまま又は希釈して雪面、氷面又は降雪若しくは凍結の予想される路面、階段、車寄せ等の面に散布される。本発明の

製品は潮解性を有するため、その粒径が殆ど蒸発しないので、路面等に粘着して長く効力を保ち、かつ食塩の如く乾燥して飛散する恐れがないので、凍結を予防する目的には特に好適である。なお霜氷の予防には安価な粘着剤を配合しておくのがよい。  
(実施例)

以下、実施例により発明具体化の一例を述べるが、本例示は当然説明用のものであって、発明思想の限定を意味するものではない。

#### 実施例 1

尿素580g、塩化カルシウム二水塩1,410g、塩化マグネシウム六水塩1,673g及びベンガラ36gを密閉可能なトロンメルに入れ充分に混合した。

次いで、混合物を小型の鋳衣機に入れ、少量の水をバインダーとして乾燥空気を送りながら製粒し、顆粒状の融雪剤約3.6kgを得た。

この製品は薄いベンガラ赤色に着色されているので、散布量を目測で平均化させることができる。

なお、小型鋳衣機を使用する代りにスク

リューフィーダー付ロールで圧縮し、得られた板状体を粗砕するとフレーク状の製品が得られる。

#### 実施例 2

尿素580g、塩化カルシウム二水塩1,410g、塩化マグネシウム六水塩1,673g及びウルトラマリン50gをメタノール・水混液(1:4)に溶解し、総量10Lとした。この溶液は二倍に希釈しても-20℃以上の低温に耐え、しかも即効性があるので、道路面の氷や固結した雪を急速に融解させたい場合に好適である。また、この原液にはかなり粘度があるから、工場の露出階段や建築現場の足場板などに塗布しておくと、凍結による転落事故を予防することができる。なお本原液には殆ど腐食性がないので、ブラインとしても有用である。

#### (発明の効果)

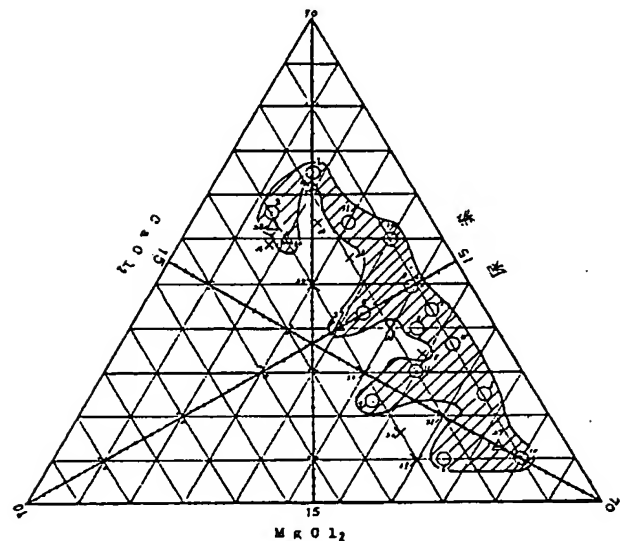
以上説明した通り、本発明は、特に低温時における濃度当たり氷点降下能に優れ、しかも比較的塩害性及び腐食性の小さい、効果的な氷点降下剤

及び冷媒若しくはブライン等として有用な不凍性組成物を提供できるので、民生及び産業上大きな価値を有する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、塩化カルシウム・塩化マグネシウム・尿素三成分系の配合割合と-20℃における凍結性の有無との関係を示すグラフ、第2図が、塩化カルシウムと塩化マグネシウムの濃度と凍結点との関係を示すグラフである(図の説明は各図中に記載済)。

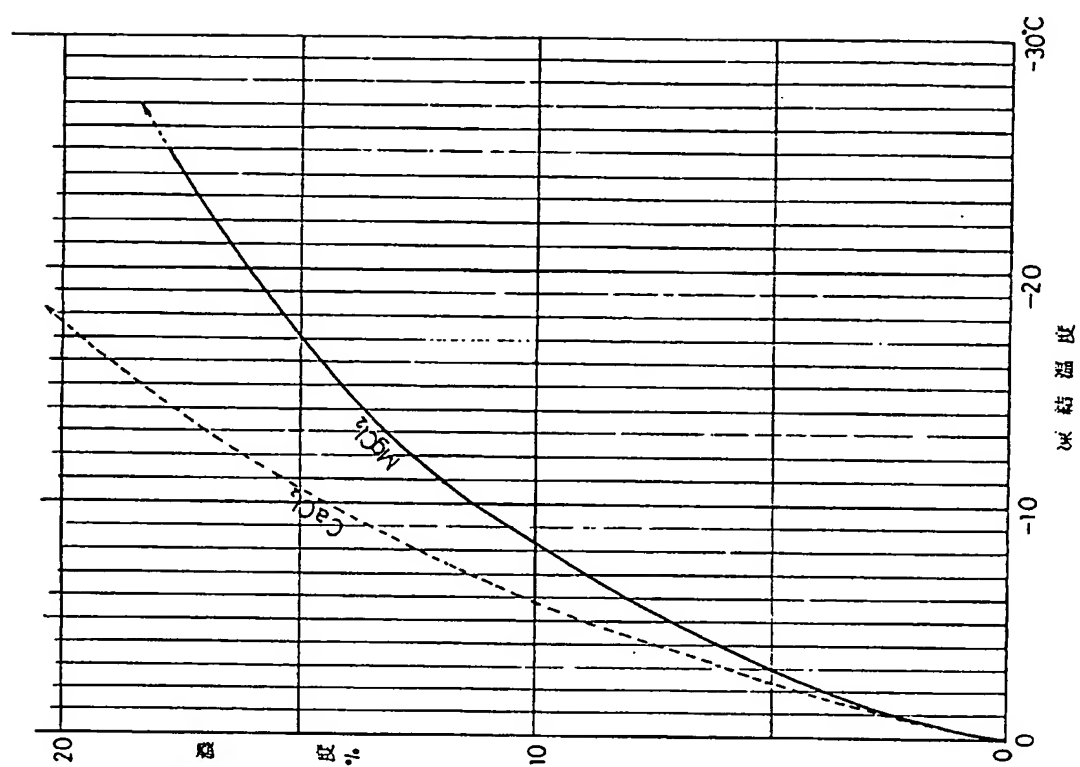
第 1 図



- 不凍
- △ 凍結
- × 半凍
- 各記号の添字は実験番号

特許出願人 中央理研株式会社  
 復代理人 弁理士 水口 孝一

第2図





Generate Collection

Print

L6: Entry 11 of 19

File: DWPI

Apr 18, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-144451

DERWENT-WEEK: 198821

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-freezing-compsn. useful as thawing agent - comprises calcium and magnesium chloride (s) and urea

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CHUO RIKEN KK

CODE

CHUON

PRIORITY-DATA: 1986JP-0232896 (September 29, 1986)

Search Selected

Search ALL

Clear

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ JP 63086791 A April 18, 1988

007

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 63086791A

September 29, 1986

1986JP-0232896

INT-CL (IPC): C09K 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63086791A

## BASIC-ABSTRACT:

A non-freezing compsn. comprises mainly CaCl2, MgCl2 and urea blended in ratios within the empirically predetermined zone observing no ice crystal when the aq. soln. of the compsn. is cooled to minus 20 deg.C..

The compsn. may be blended with skid inhibitor (e.g. heavy CaCO3, borax, pumice powder or slag powder) in an amt. providing the same friction as a rain soaked road (5-10%), stabiliser of urea (e.g. dicyandiamide), buffering (e.g. phosphate, borate, etc.), corrosion inhibitor (e.g. borax, phosphate, nitrite, nitrate, etc.) and nontoxic colourant (e.g. water-soluble dye, Fe2O3, etc.).

USE/ADVANTAGE - The compsn. is usable as a snow thawing agent, ice-thawing, snow deposition inhibitor, icing inhibitor or refrigerant.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: NON FREEZE COMPOSITION USEFUL THAW AGENT COMPRISE CALCIUM MAGNESIUM CHLORIDE UREA

DERWENT-CLASS: E16 G04

CPI-CODES: E10-A13B; E34-B03; E34-D02; G04-B01;

CHEMICAL-CODES:



A212 A220 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804 C805  
C806 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q337 Q609  
Specific Compounds  
01801M 01895M  
Registry Numbers  
3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code  
K0 L4 L432 M280 M320 M416 M620 M782 M903 M904  
M910 Q337 Q609  
Specific Compounds  
00123M  
Registry Numbers  
3102R 1678D

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0123U ; 1278U ; 1801U ; 1895U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-064613

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)